

26.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

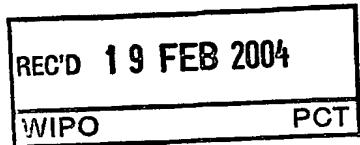
JP03/16972

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-090161
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-090161]



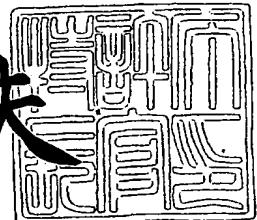
出願人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001749
【提出日】 平成15年 3月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 4/64
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】 広田 成俊

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】 兼吉 寛矛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】 船谷 宗人

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】 川原 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】 川合 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【フルーフの要否】	要	

【書類名】明細書

【発明の名称】

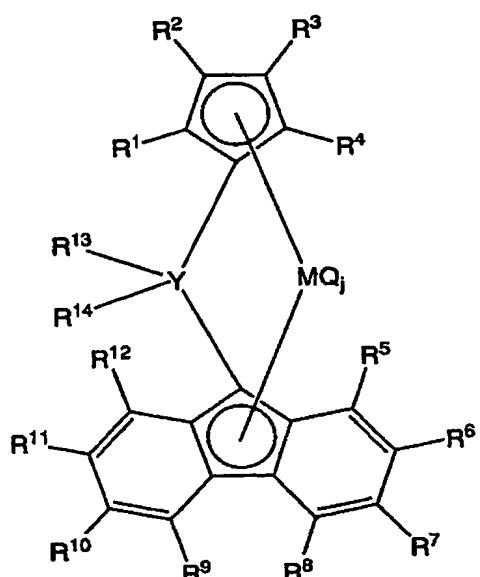
遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 [I] で表されることを特徴とする遷移金属化合物。

【化1】



... [I]

(式中、R₁、R₃は水素であり、R₂、R₄は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R₅からR₁₂までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R₁₄はアリール基であり、R₁₃とR₁₄はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

【請求項2】

前記一般式 [I] におけるR₁₃、R₁₄が同時にアリール基であることを特徴と

する、請求項1記載の遷移金属化合物。

【請求項3】

請求項1、2のいずれか1項に記載の遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項4】

(A) 請求項1、2のいずれか1項に記載の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、
とから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

【請求項5】

請求項3または4に記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンおよび
 α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノ
マーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであることを特徴とするオレ
フィン系重合体の製造方法。

【請求項6】

前記一般式[I]で表される遷移金属化合物が、支持体に担持された形態で用
いられることを特徴とする請求項5に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオレフィン重合用触媒成分として有用かつ新規な特定の構造を有する
遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒および当該重
合用触媒を用いるオレフィン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、オレフィン重合用の均一系触媒として、メタロセン化合物がよく知られ
ている。このメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オ
レフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイ

ソタクテイック重合が報告 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)) されて以来、多くの研究がなされている。

【0003】

このメタロセン化合物を用いた α -オレフィンの重合では、メタロセン化合物の配位子のシクロペニタジエニル環に置換基を導入したり、2個のシクロペニタジエニル環を架橋させることにより、得られる α -オレフィン重合体の立体規則性や分子量が大きく変化することが知られている。

【0004】

例えは、シクロペニタジエニル環とフルオレニル環を架橋した配位子を有するメタロセン化合物をプロピレンの重合触媒に用いた場合、立体規則性の観点からみると、ジメチルメチレン（シクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではシンジオタクチックポリプロピレンが（J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)）、シクロペニタジエニル環の3位にメチル基を導入したジメチルメチレン（3-メチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではヘミアイソタクチックポリプロピレンが（特開平3-193796）、同様にtert-ブチル基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドではアイソタクチックポリプロピレンが（特開平6-122718）得られる。また、ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、フルオレニル環の3, 6位にtert-ブチル基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が、アイソタクチック立体規則性が向上したポリプロピレンが（WO01/27124）得られる。

【0005】

また、分子量の観点からみると、ジメチルメチレン（シクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、シクロペニタジエニル環とフルオレニル環の架橋部をジフェニルメチレン架橋に変えたジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が高分子量

のシンジオタクチックポリプロピレンを（特開平2-274703）、ジメチルメチレン（3-(2-アダマンチル)-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、架橋部をジフェニルメチレン架橋に変えたジフェニルメチレン（3-(2-アダマンチル)-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が高分子量のアイソタクチック-ヘミアイソタクチックポリプロピレンを（Organometallics, 21, 934 (2002)）、ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、シクロペントジエニル環の5位にもメチル基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを（特表2001-526730）得られる。

【0006】

さらに、シクロペントジエニル環の隣り合う2つの位置に置換基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチル-2-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドや、ジフェニルメチレン（3, 4-ジメチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドでは、それぞれジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに比べ、低分子量のポリプロピレンが得られる（特表2001-526730、特開平10-226694）。

【0007】

しかしながら、隣り合わない2つの位置（例えば3位と5位）に置換基を導入したシクロペントジエニル基とフルオレニル基を（アルキル）（アリール）メチレン基もしくはジアリールメチレン基により架橋した配位子を有するメタロセン化合物が合成された例はこれまでなかった。これは、一般的な配位子の合成法であるフルオレンの金属塩と5員環部分が電子供与性の炭化水素置換基等で置換された6, 6-ジフェニルフルベン誘導体との反応が進行しにくく、配位子の合成

が困難なためであった。また、特開平10-226694号公報に記載の方法を用いた場合、隣り合わない2つの位置に選択的に置換基を導入することは困難であった。

【0008】

一般的に、これらのメタロセン化合物を用いた重合用触媒は重合活性、立体規則性あるいは分子量などの視点から更なる改良が望まれている。特に共重合に関して、特開平10-298221号公報に記載のメタロセン化合物を含む重合用触媒を用い、エチレンとプロピレンを共重合した場合、重合時のファウリングは改善されるものの、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下するという問題が記載されている。

【0009】

また、特開平10-120733号公報に記載のメタロセン化合物を含む重合用触媒を用い、エチレンとプロピレンを共重合した場合、重合時のファウリングが改善され、かつ、高分子量の共重合体が得られると記載されている。しかしながら、触媒系として特定のイオン性化合物およびメタロセン化合物の組合せを必須とすることから、汎用性があるとは言い難い。

【0010】

このようにメタロセン化合物を含む重合用触媒を用いてオレフィン系重合体を製造しようとする場合、エチレンとプロピレンを共重合した場合にみられるように、一般的に高分子量の重合体を製造することは難しかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はオレフィン重合用触媒成分として、有用かつ新規な遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン系重合体を製造する方法を提供することを目的としている。

【0012】

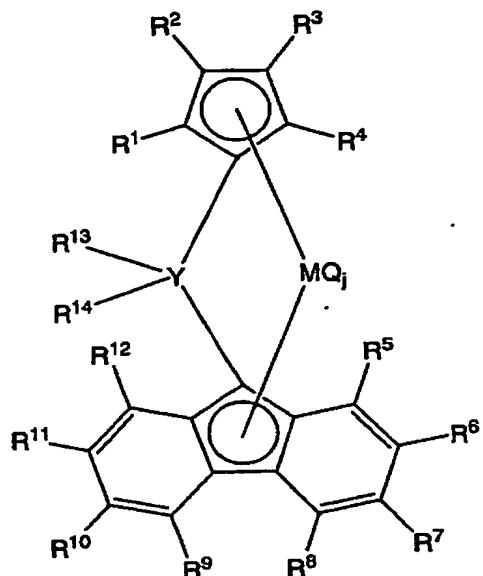
【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために行なわれたものであり、オレフィン重合用触媒成分として隣り合わない2つの位置に置換基を導入したシクロペンタジエニ

ル基とフルオレニル基をアリール基置換炭素原子により架橋した配位子を有する有用かつ新規な遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒、および当該重合用触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法により、本目的を達成することを見出し、これに基づいて本発明を完成した。本発明の遷移金属化合物は、下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物である。

【0013】

【化2】



【0014】

式中、R₁、R₃は水素であり、R₂、R₄は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R₅からR₁₂までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R₁₄はアリール基であり、R₁₃とR₁₄はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。

【0015】

また、この遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであるモノマーを重合することにより、分子量を飛躍的に高めたオレフィン系共重合体を製造することが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、前記一般式 [I] で表わされる遷移金属化合物、好ましい遷移金属化合物の例示、本発明の遷移金属化合物の製造方法、本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態、そして最後に本発明の遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィン系重合体を製造する方法について順次説明する。

【0017】

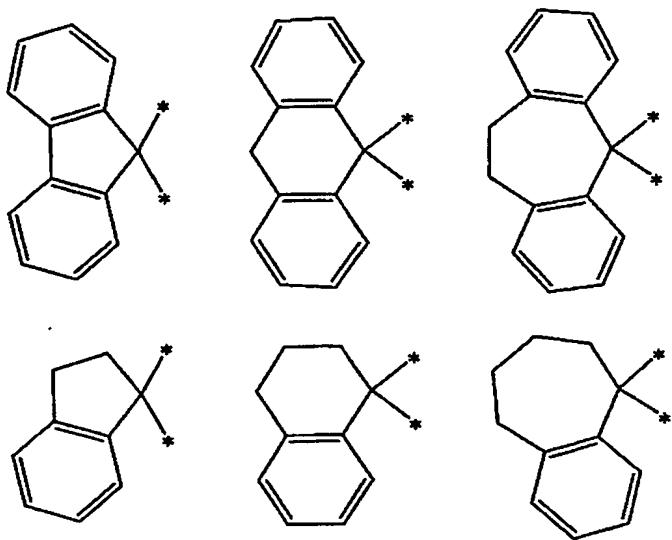
遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物は、前記一般式 [I] で表わされる。一般式 [I] において、R¹、R³は水素であり、R²、R⁴は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それ同一でも異なっていてもよい。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それ同一でも異なっていてもよい。上述の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-アブロピル基、アリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソブロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルブロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-ブロピルブチル基、1, 1-ブロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルブロピル基、1-メチル-1-イソブロピル-2-メチルブロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和

炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、R₅からR₁₂の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。R₁₄はアリール基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、フリル基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基等を挙げができる。また、R₁₃、R₁₄はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基として、以下に示される置換基などを挙げができる。

【0018】

【化3】



* : シクロペンタジエニル基、フルオレニル基との結合部

【0019】

前記一般式 [I]において、シクロペンタジエニル環に置換するR²、R⁴は炭

素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、R²はtert-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましく、R⁴はメチル基、エチル基、n-プロピル基のようにR²より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積を指す。

【0020】

前記一般式 [I]において、フルオレン環に置換するR⁵からR¹²のうち、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹の任意の二つ以上は炭素数1～20の炭化水素基であること好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。特に配位子の合成上の容易さから、左右対称、すなわちR⁶とR¹¹およびR⁷とR¹⁰が同一の基であることが好ましい。このような好ましい様態の中には、R⁶とR⁷が脂肪族環（AR-1）を形成し、かつ、R¹⁰とR¹¹が脂肪族環（AR-1）と同一な脂肪族環（AR-2）を形成している場合も含まれる。

【0021】

前記一般式 [I]において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは炭素原子である。このYに置換するR¹³とR¹⁴は同時に炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。これらは相互に同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数6～20のアリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、R¹³、R¹⁴はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

【0022】

前記一般式 [I]において、Mは第4族遷移金属であり、具体的にはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる

jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なっていてもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブロキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0023】

好ましい遷移金属化合物の例示

本発明の好ましい遷移金属化合物としては、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチル-シクロペントジエニル

) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)

) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-2,5-ジメチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トトリル)メチレン(3-tert-ブチル-

2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメ

チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフ

ルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリドを例示することができる。ただし、本発明の遷移金属化合物は、上記例示化合物に何ら限定されるものではなく、請求項記載の要件を満たす全ての化合物を包含するものである。

【0024】

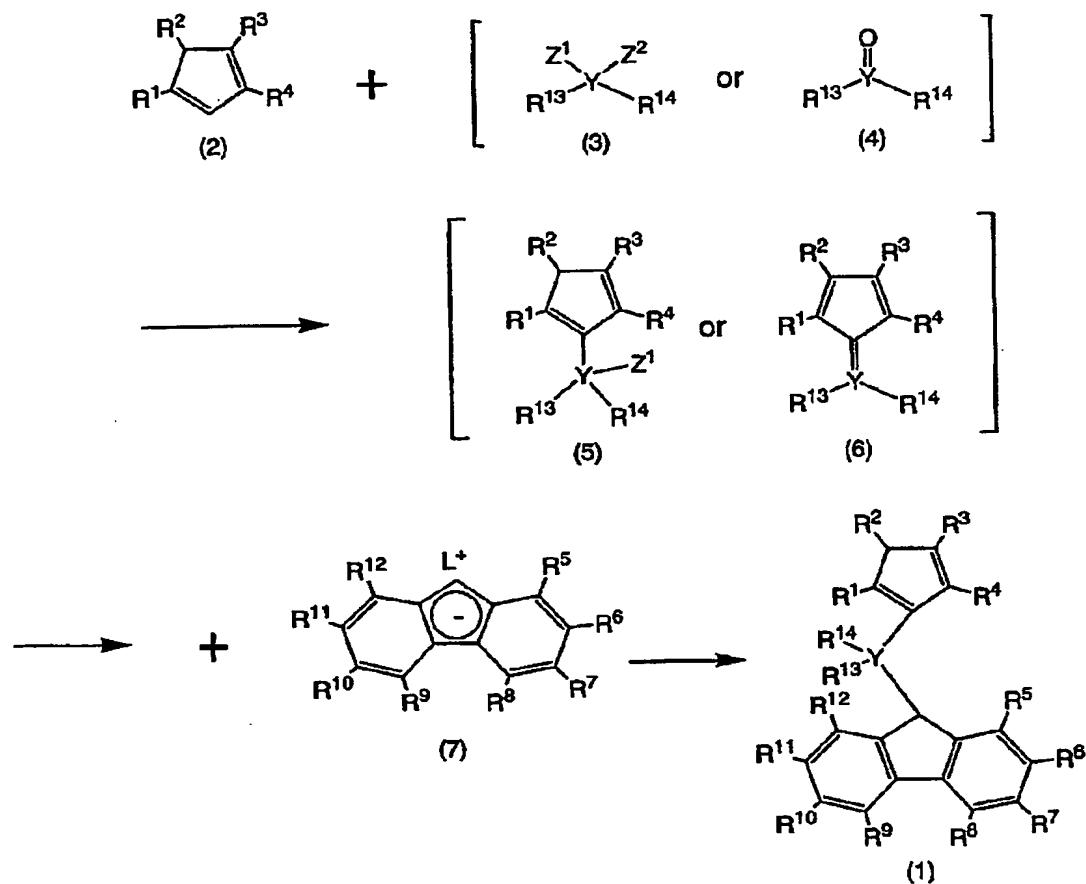
遷移金属化合物の製造方法

本発明の遷移金属化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるWO 01/27124号公報が挙げられる。例えば、一般式 [I] の化合物は次のステップによって製造可能である。まず一般式 [I] の前駆体化合物 (1) は、一般式 [A] または [B] のような方法で製造することができる。

【0025】

【化4】

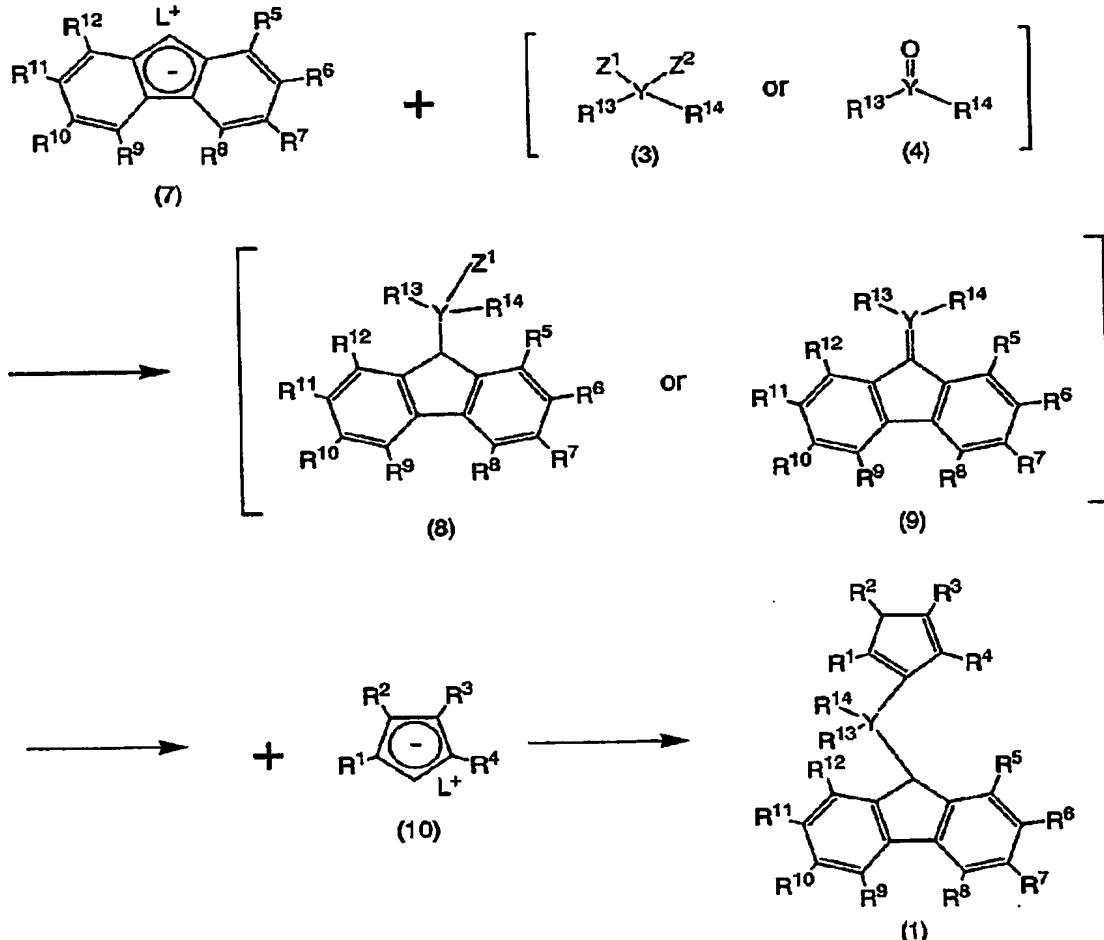
[A]



【0026】

【化5】

[B]



【0027】

式中、R¹～R¹⁴、Yは一般式 [I] と同一であり、Lはアルカリ金属である。Z¹、Z²はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、(1)、(2)、(5)はシクロペントジエニル環における二重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペントジエニル環における二重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。

【0028】

上記一般式 [A]、[B] の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウ

ム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-アブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。

【0029】

次に、一般式（1）で示される前駆体化合物から遷移金属化合物を製造する例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。一般式[A]、[B]の反応で得られた一般式（1）で示される前駆体化合物は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が-80℃～200℃の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタノン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられる。また、上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどが、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。

【0030】

次に上記で得られたジアルカリ金属塩を、一般式（11）



(式中、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3～6の整数である。)で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式[I]で表されるメタロセン化合物を合成することができる。一般式（11）で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四

価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、またはこれらのテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体を挙げることができる。また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げることができる。上記で得られたジアルカリ金属塩と一般式（11）で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が-80℃～200℃の範囲で行うことができる。反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。このような方法で得られる本発明の遷移金属化合物は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、¹³C核磁気共鳴スペクトル、質量分析、および元素分析などの分析手法を用いることによって同定される。

【0031】

遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態

次に本発明の遷移金属化合物を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい形態について説明する。本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒として用いる場合、触媒成分は、

- (A) 前記の遷移金属化合物
- (B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、
- (C) 粒子状担体

から構成されることが好ましい。

以下、各成分について具体的に説明する。

【0032】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式： $R^{2m}A_1(O R^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

【0033】

(B-1 b) 一般式： $M^2A_1R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。このような化合物としては、LiAl(C₂H₅)₄、LiAl(C₇H₁₅)₄などを例示することができる。

【0034】

(B-1 c) 一般式： $R^aR^bM^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0035】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0036】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0037】

なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0038】

また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0039】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物（B-3）は、1種単独または2種以上組み合せて用いられる。本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミニノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）を併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

【0040】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）とともに、必要に応じて担体（C）を用いることもできる。

【0041】

(C) 担体

本発明で用いられる（C）担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0042】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質

酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $5\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0043】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0044】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフエン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HPo}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HPo}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Sn}(\text{HPo}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma-\text{Zr}(\text{HPo}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ti}(\text{HPo}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられ

る。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

【0045】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独、または2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターラーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0046】

有機化合物としては、粒径が $5 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0047】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

【0048】**(D) 有機化合物成分**

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0049】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0050】

上記（2）～（5）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触させていてもよい。成分（B）が担持されている上記（4）、（5）の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。また、上記の成分（C）に成分（A）が担持された固体触媒成分、成分（C）に成分（

A) および成分（B）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されてもよい。

【0051】

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン系重合体を得る。本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペニタン、シクロヘキサン、メチルシクロペニタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0052】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。成分（B-1）は、成分（B-1）と成分（A）中の全遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常 $0.01 \sim 5,000$ 、好ましくは $0.05 \sim 2,000$ となるような量で用いられる。成分（B-2）は、成分（B-2）中のアルミニウム原子と成分（A）中の全遷移金属（M）とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 5,000$ 、好ましくは $20 \sim 2,000$ となるような量で用いられる。成分（B-3）は、成分（B-3）と成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

【0053】

成分（D）は、成分（B）が成分（B-1）の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で、成

分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モル比 [(D) / (B-2)] が通常 0.01~2、好ましくは 0.005~1 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-3) の場合は、モル比 [(D) / (B-3)] が通常 0.01~10、好ましくは 0.1~5 となるような量で用いられる。

【0054】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50~+200°C、好ましくは 0~170°C の範囲である。重合圧力は、通常常圧~10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧~5 MPa ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kgあたり 0.001~100 NL 程度が適当である。

【0055】

本発明において、重合反応に供給されるオレフィンは、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも 1 種がエチレンまたはプロピレンであることが好ましい。 α -オレフィンとしては、炭素原子数が 3~20、好ましくは 3~10 の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が 3~30、好ましくは 3~20 の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの α , β -不

飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α , β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジル、イタコン酸モノグリジルエステルなどの不飽和グリジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

【0056】

本発明のオレフィン系重合体の製造方法においては、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。モノマーが二種以上である場合には、エチレン、プロピレンまたはエチレン+プロピレンが全体モノマー量の50モル%以上であることが好ましく、具体的にはエチレン/プロピレン共重合体（EPR）、プロピレン/エチレン共重合体（PER）、プロピレン/エチレンランダム共重合体（ランダムPP）、プロピレン/エチレンブロック共重合体（ブロックPP）、プロピレン/ブタジエン共重合体（PBR）等の製造に好適に用いることができる。

【0057】

〔物性の測定法〕

ポリマー中のエチレン含量

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610を用い、プロピレンのメチル基に基づく横揺れ振動 1155 cm^{-1} 付近の面積とC-H伸縮振動による倍音吸収 4325 cm^{-1} 付近の吸光度を求め、その比から検量線($^{13}\text{C-NMR}$ にて標準試料を用い作成)により算出した。

極限粘度 ($[\eta]$)

離合社製自動動粘度測定装置VMR-053PCおよび改良ウベローデ型毛細管粘度計を用い、デカリン、 135°C での比粘度 η_{sp} を求め、下式より極限粘度を算出した。

$$[\eta] = \eta_{sp} / \{C(1 + K \cdot \eta_{sp})\} \quad < C : \text{溶液濃度 } [\text{g}/\text{dl}], \quad K : \text{定数} >$$

重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)

ウォーターズ社製Alliance GPC 2000を用い、濃度0.1wt%の試料溶液 $500\mu\text{l}$ を流量 $1.0\text{ ml}/\text{分}$ で移動させることにより、測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー社製を用い、各重合体に換算した分子量として算出した。

分離カラム：TSKgel GMH6-HTおよびTSKgel GMH6-H
TL

(各内径 7.5 mm 、長さ 300 mm を2本ずつ)

カラム温度： 140°C

移動相： o -ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

融点 (Tm)

パーキンエルマー社製Pyris1を用い、窒素雰囲気下($20\text{ ml}/\text{min}$)、約 5 mg の試料を 200°C まで昇温・10分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 30°C まで冷却した。 30°C で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から算出した。

【0058】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0059】

なお、合成例で得られた化合物の構造は、 270MHz $^1\text{H-NMR}$ （日本電子GSH-270）、FD-質量分析（日本電子SX-102A）等を用いて決定した。

【0060】

〔実施例1〕

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジフェニルフルベンの合成
マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 2.73g の3-tert-ブチル-1-メチルシクロペントジエン(20.1mmol)を 30ml の脱水テトラヒドロフランに溶解した。この溶液に 13.5ml のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M : 21.3mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で3日間攪拌した。この反応溶液に 10.5ml のヘキサメチルリン酸トリアミド(60.4mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。 3.87g のベンゾフェノン(21.2mmol)を 40ml の脱水テトラヒドロフランに溶解した溶液を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。反応混合物に 50ml の塩酸水溶液(1N)を氷浴中で徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色液体を得た。 300g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒:n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、 3.28g (10.9mmol)の赤橙色固体として目的化合物を得た(収率: 54%)。

【0061】

(2) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル) (フルオレニル) ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.75gのフルオレン(10.5mmol)を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に7.0mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M:11.1mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤橙色固体に、グローブボックス内で3.17gの3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベン(10.6mmol)を加え、50mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。断続的に50℃のオイルバス中で還流させながら120時間、室温で496時間攪拌した。反応混合物に50mlの蒸留水を氷浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤色オイルを得た。エタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、0.648g(1.39mmol)の薄黄色固体として目的化合物を得た(収率：13%)。

【0062】

(3) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.642gの(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル) (フルオレニル) ジフェニルメタン(1.38mmol)を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.85mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M:2.92mmol)を室温で徐々に滴下した。還流下で6時間攪拌した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤橙色固体に、グローブボックス内で0.325gの四塩化ジルコニウム(1.39mmol)を加え、ドライアイス/メタノール浴中で冷却した。この反応混合物中にドライアイス/メタノール浴中で充分に冷却した50mlの脱水ジエチルエーテルをキャヌラー管によ

り移液し、徐々に室温に戻しながら4日間攪拌した。反応混合物をグローブボックス中に導入し、溶媒を減圧留去した。50mlの脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮して得られた固体を脱水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、35mg(0.056mmol)の赤桃色固体として目的化合物を得た。また、フィルター上の赤橙色固体を少量のジクロロメタンで洗浄し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた赤褐色固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、11mg(0.018mmol)の赤桃色固体として目的化合物を得た(収率：5%)。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

¹H-NMRスペクトル(CDC13, TMS基準) : / ppm 1.10(s, 9H), 1.90(s, 3H), 5.68(d, 1H), 6.19(d, 1H), 6.18-6.31(m, 1H), 6.87-6.93(m, 1H), 6.98-7.09(m, 2H), 7.20-7.55(m, 8H), 7.77-7.81(m, 1H), 7.90-7.95(m, 3H), 8.11-8.15(m, 2H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 626 (M⁺)

【0063】

[実施例2]

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で3.01gの3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(10.8mmol)を80mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に7.6mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M: 11.9mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した

。この反応溶液に4. 86 gの3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジフェニルフルベン（16. 2 mmol）を50 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で13日間攪拌した。反応混合物に30 mlの蒸留水を氷浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤色固体を得た。エタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、4. 42 g（7. 63 mmol）の薄黄色固体として目的化合物を得た（収率：71%）。

【0064】

(2) ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた50 mlのシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1. 42 gの（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジフェニルメタン（2. 45 mmol）を30 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に5. 0 mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（1. 56 M: 7. 80 mmol）を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で2日間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた薄橙色固体を脱水ペンタンで洗浄し、減圧乾燥することにより薄橙色固体を得た。この固体に30 mlの脱水ジエチルエーテルを加え、ドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0. 515 gの四塩化ジルコニウム（2. 21 mmol）を添加した。徐々に室温に戻しながら3日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ペンタンでリスマリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水トルエンで洗浄し、減圧乾燥することにより、894 mg（1. 21 mmol）の赤桃色固体として目的化合物を得た（収率：49%）。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

¹H-NMRスペクトル（CDC13, TMS基準）: / ppm 1. 11 (s

, 9 H), 1. 41 (s, 9 H), 1. 42 (s, 9 H), 1. 88 (s, 3 H), 5. 62 (d, 1 H), 6. 12 (d, 1 H), 6. 17-6. 21 (m, 1 H), 6. 95-7. 02 (m, 2 H), 7. 10-7. 45 (m, 7 H), 7. 79-7. 82 (m, 2 H), 7. 91-7. 97 (m, 3 H), 8. 04-8. 07 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル： $M/z = 738$ (M^+)

【0065】

〔実施例3〕

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で2. 53gの2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン (9. 10mmol) を70mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に6. 4mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1. 56M: 9. 98mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に3. 01gの3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジフェニルフルベン (10. 0mmol) を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で7日間攪拌した。反応混合物を100mlの塩酸水溶液 (1N) に添加した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色液体を得た。180gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ (展開溶媒: n-ヘキサン) により精製し、展開溶媒を減圧留去後、メタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、1. 65g (2. 85mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た (収率: 31%)。

【0066】

(2) ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた50mlのシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.502gの(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタン (0.868mmol) を30mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.40mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.56M: 2.18mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた橙色固体を脱水ベンタンで洗浄し、減圧乾燥することにより橙色固体を得た。この固体に30mlの脱水ジエチルエーテルを加え、ドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.206gの四塩化ジルコニウム (0.882mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら2日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水トルエンで洗浄し、減圧乾燥することにより、140mg (0.189mmol) の桃色固体として目的化合物を得た (収率: 22%)。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

¹H-NMRスペクトル (CDCl₃, TMS基準) : δ/ ppm 0.99 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.12 (s, 9H), 1.91 (s, 3H), 5.65 (d, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.23 (m, 1H), 7.03 (m, 1H), 7.18-7.46 (m, 6H), 7.54-7.69 (m, 2H), 7.80-7.83 (m, 1H), 7.95-8.02 (m, 5H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 738 (M⁺)

【0067】

〔実施例4〕

ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジ(p-トリル)フルベンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1. 56gの水酸化カリウム粉末(27. 8mmol)および100mlの脱水ジメトキシエタンを加えた。この懸濁液に2. 46gの3-tert-ブチル-1-メチル-シクロペンタジエン(18. 0mmol)を室温で徐々に滴下し、還流下で2時間攪拌した。その後、3. 99gの4, 4'-ジメチルベンゾフェノン(19. 0mmol)を40mlの脱水ジメトキシエタンに溶解した溶液を徐々に滴下し、還流下で3日間攪拌した。反応混合物に50mlの塩酸水溶液(1N)を氷浴中で徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色液体を得た。170gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒:n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、2. 55g(7. 76mmol)の赤色固体として目的化合物を得た(收率: 43%)。

【0068】

(2) (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ(p-トリル)メタンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0. 373gのフルオレン(2. 25mmol)を60mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1. 6mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1. 56M: 2. 50mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に1. 10gの3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジ(p-トリル)フルベン(3. 36mmol)を60mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で10日間攪拌した。反応混合物に30mlの蒸留水を氷浴中で徐々に滴下し

た後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色液体を得た。80 gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ（展開溶媒：n-ヘキサン）により精製し、展開溶媒を減圧留去後、ヘキサンから再結晶し、減圧乾燥することにより、0.140 g (0.282 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た（収率：13%）。

【0069】

(3) ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた100 mlのシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.496 gの(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ(p-トリル)メタン(1.00 mmol)を20 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.35 mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58 M: 2.13 mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.231 gの四塩化ジルコニウム(0.990 mmol)を添加した。徐々に室温に戻しながら4日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ペンタンでリスマリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、赤桃色固体として目的化合物を得た。また、フィルター上の桃色固体を少量のジクロロメタンで洗浄し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた赤桃色固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、赤桃色固体として目的化合物を得た。合わせて222 mg (0.340 mmol) の目的化合物を得た（収率：34%）。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

¹H-NMRスペクトル(CDC13, TMS基準): / ppm 1.09 (s, 9H), 1.90 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 5.67 (d, 1H,

) , 6. 17 (d, 1 H) , 6. 34-6. 37 (m, 1 H) , 6. 88-6. 93 (m, 1 H) , 6. 98-7. 24 (m, 6 H) , 7. 46-7. 53 (m, 2 H) , 7. 62-7. 66 (m, 1 H) , 7. 76-7. 80 (m, 3 H) , 8. 10-8. 14 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル： $M/z = 654$ (M^+)

【0070】

〔比較例1〕

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-シクロペントジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 2-tert-ブチル-6, 6-ジフェニルフルベンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた300mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で4.75gの3-tert-ブチル-シクロペントジエン(38.9mmol)を100mlの脱水テトラヒドロフランに溶解した。この溶液に26mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M: 41.1mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液にモレキュラーシーブ4Åで乾燥した21mlのヘキサメチルリン酸トリアミド(121mmol)を氷浴中で加え、さらに室温で1時間攪拌した。10.2gのベンゾフェノン(56.0mmol)を30mlの脱水テトラヒドロフランに溶解した溶液を氷浴中で徐々に滴下し、室温で1日攪拌した。反応混合物に100mlの塩酸水溶液(5%)を添加した後、ヘキサンを加え有機層を分離し、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより暗褐色オイルを得た。400gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、4.42g(15.4mmol)の橙色固体として目的化合物を得た(収率40%)。

【0071】

(2) (3-tert-ブチル-シクロペントジエニル)(フルオレニル)ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フ

ラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0. 76 g のフルオレン（4. 57 mmol）を40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に3. 1 ml のn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液（1. 57 M : 4. 87 mmol）を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤橙色固体に、2. 40 g の2-tert-ブチル-6, 6-ジフェニルフルベン（8. 38 mmol）を150 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で7日間攪拌した。反応混合物を150 ml の塩酸水溶液（2%）に添加した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより橙褐色オイルを得た。ヘキサンから再結晶することにより1. 03 g（2. 28 mmol）の薄黄色固体として目的化合物を得た。また、100 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ（展開溶媒：n-ヘキサン）により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、0. 370 g（0. 817 mmol）の黄色固体として目的化合物を得た（収率：67%）。

【0072】

(3) ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた50 ml のシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0. 571 g の（3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジフェニルメタン（1. 26 mmol）を20 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1. 85 ml のn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液（1. 57 M : 2. 90 mmol）を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス／メタノール浴で充分に冷却した後、0. 528 g の四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体（1:2）（1. 40 mmol）を添加した。徐々に室温に戻しながら2日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ジエチルエーテルでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。フィルター上の橙色固体を少量の脱水ジクロロメタンで洗浄し、ろ液の溶媒を減圧留去することにより、565 mg（0. 922 m

m o l) の赤色固体として目的化合物を得た（収率：73%）。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

¹H-NMRスペクトル (CDC13, TMS基準) : / ppm 1. 19 (s, 9 H), 5. 59 (t, 1 H), 5. 76 (t, 1 H), 6. 22 (t, 1 H), 6. 35-6. 42 (m, 2 H), 6. 94-7. 03 (m, 2 H), 7. 24-7. 36 (m, 4 H), 7. 39-7. 49 (m, 2 H), 7. 52-7. 60 (m, 2 H), 7. 82-7. 99 (m, 4 H), 8. 15-8. 20 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 612 (M⁺)

【0073】

[実施例5] -エチレン重合-

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記[実施例1]で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)0.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で3分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは0.58gであり、重合活性は23.3kg-P E/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、[η]=10.5dl/g、Mw=695,000、Mw/Mn=3.6であった。

【0074】

〔実施例6〕－エチレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例2〕で合成したジフェニルメチレン（3-*t*-*e*_r_t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3, 6-ジ-*t*-*e*_r_t-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1. 02 gであり、重合活性は41. 0 kg-P E/mm_ol-Z r·hrであった。ポリマー分析の結果、[η]=15. 1 d1/g、M_w=1, 066, 000、M_w/M_n=4. 4であった。

【0075】

〔実施例7〕－エチレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例3〕で合成したジフェニルメチレン（3-*t*-*e*_r_t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2, 7-ジ-*t*-*e*_r_t-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは0. 50 gであり、重合活性は20. 0 kg-P E/mm_ol-Z r·hrであった。ポリマー分析の結果、[η]=13. 8 d1/g、M_w=1, 068, 000、M_w/M_n=4. 2であった。

【0076】

〔実施例8〕－エチレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例4〕で合成したジ（p-トリル）メチレン（3-*t*-*e*_r_t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを加え、2分間重合させた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは0. 62 gであり、重合活性は37. 3 kg-P E/mm_ol-Z r·hrであった。ポリマー分析の結果、[η]=10. 4 d1/g、M_w=672, 000、M_w/M_n=3. 3であった。

【0077】

〔比較例2〕－エチレン重合－

遷移金属化合物としてジメチルメチレン（3-*t*-*e*_r_t-ブチル-5-メチル

—シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01／27124に記載の方法で合成）を加えた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1.97gであり、重合活性は79.7kg-P E/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=8.86\text{ dl/g}$ 、Mw=635,000、Mw/Mn=3.4であった。

【0078】

〔比較例3〕—エチレン重合—

遷移金属化合物としてジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル—シクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01／27124に記載の方法で合成）を加えた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1.69gであり、重合活性は67.0kg-P E/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=6.44\text{ dl/g}$ 、Mw=759,000、Mw/Mn=4.0であった。

【0079】

〔比較例4〕—エチレン重合—

遷移金属化合物として上記〔比較例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル—シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例5と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1.77gであり、重合活性は70.4kg-P E/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=10.6\text{ dl/g}$ 、Mw=994,000、Mw/Mn=4.5であった。

【0080】

〔実施例9〕—プロピレン重合—

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メ

チルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 5. 0 μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 (A1 = 1. 53 M) 5. 0 mmol を加え、30分間攪拌した。プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1 = 1. 0 M) 1. 0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。プロピレンを 150 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で30分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 9. 46 g であり、重合活性は 3. 78 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 128.2^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 1. 05 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 108,000$ 、 $M_w/M_n = 1. 8$ であった。

【0081】

[実施例 10] —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記 [実施例 2] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 9 と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 1. 30 g であり、重合活性は 0. 52 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 136.7^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0. 89 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 88,000$ 、 $M_w/M_n = 1. 7$ であった。

【0082】

[実施例 11] —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記 [実施例 3] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 4. 1 μmol を加えた以外は、実施例 9 と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 3. 58 g であり、重合活性は 1. 73 kg-

PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $T_m=133.8$ °C、 $[\eta]=1.87 \text{ dl/g}$ 、 $M_w=218,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$ であった。

【0083】

〔実施例12〕－プロピレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例4〕で合成したジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例9と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン10.1gであり、重合活性は3.99kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $T_m=128.0$ °C、 $[\eta]=1.02 \text{ dl/g}$ 、 $M_w=94,000$ 、 $M_w/M_n=1.8$ であった。

【0084】

〔比較例5〕－プロピレン重合－

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO01/27124に記載の方法で合成)を加えた以外は、実施例9と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン0.72gであり、重合活性は0.28kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $T_m=133.6$ °C、 $[\eta]=1.14 \text{ dl/g}$ 、 $M_w=77,000$ 、 $M_w/M_n=2.0$ であった。

【0085】

〔比較例6〕－プロピレン重合－

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO01/27124に記載の方法で合成)を加えた以外は、実施例9と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン0.91gであり、重合活性は0.37kg-PE/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $T_m=142.4$ °C、 $[\eta]=0$

95 d1/g、Mw=95,000、Mw/Mn=1.7であった。

【0086】

〔比較例7〕－プロピレン重合－

遷移金属化合物として上記〔比較例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例9と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン6.35gであり、重合活性は2.55kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、Tm=126.5℃、[η]=0.33d1/g、Mw=26,000、Mw/Mn=1.6であった。

【0087】

〔実施例13〕－エチレン／プロピレン共重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル/時間およびプロピレンを125リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液（A1=1.53M）2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（A1=1.0M）1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル/時間およびプロピレンを125リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは16.4gであり、重合活性は19.8kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=18

m o l %、 $[\eta] = 1.20 \text{ d l/g}$ であった。

【0088】

〔実施例14〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例13と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは19.9gであり、重合活性は23.6 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=30mol%、 $[\eta] = 1.23 \text{ d l/g}$ であった。

【0089】

〔実施例15〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させ、10分間重合させた以外は、実施例13と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは11.9gであり、重合活性は28.6 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=46mol%、 $[\eta] = 1.47 \text{ d l/g}$ であった。

【0090】

〔実施例16〕－エチレン／プロピレン共重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例2〕で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル

/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは4.49gであり、重合活性は5.40 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=19mol%、 $[\eta]=0.88\text{dl/g}$ であった。

【0091】

[実施例17] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例16と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは6.98gであり、重合活性は8.39kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=37mol%、 $[\eta]=0.94\text{dl/g}$ であった。

【0092】

[実施例18] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例16と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは8.89gであり、重合活性は10.7kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=46mol%、 $[\eta]=1.30\text{dl/g}$ であった。

【0093】

[実施例19] —エチレン／プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記【実施例3】で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液

2. $5 \mu\text{mol}$ 、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 ($A_1 = 1.53 \text{ M}$) 2. 5 mmol を加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ($A_1 = 1.0 \text{ M}$) 1. 0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、 50°C で10分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、 80°C で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは7.60gであり、重合活性は $18.3 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=14mol%、 $[\eta] = 1.59 \text{ dl/g}$ であった。

【0094】

〔実施例20〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例19と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは9.53gであり、重合活性は $22.9 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=30mol%、 $[\eta] = 1.55 \text{ dl/g}$ であった。

【0095】

〔実施例21〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させ、8分間重合させた以外は、実施例19と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは7.94gであり、重合活性は $23.8 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=39mol%、 $[\eta] = 1.65 \text{ dl/g}$ であった。

【0096】

〔実施例22〕－エチレン／プロピレン共重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リ

ットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例4〕で合成したジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $2.5\mu\text{mol}$ 、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液($A_1 = 1.53\text{M}$) 2.5mmol を加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液($A_1 = 1.0\text{M}$) 1.0mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で10分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 9.52g であり、重合活性は $22.9\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量= 19mol\% 、 $[\eta] = 0.97\text{dl/g}$ であった。

【0097】

〔実施例23〕—エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例22と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 12.0g であり、重合活性は $28.8\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量= 32mol\% 、 $[\eta] = 1.17\text{dl/g}$ であった。

【0098】

〔実施例24〕—エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させ、5分間重合させた以外は、実施例22と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 8.82g であり、重合活性は $42.4\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン

含量=43mol%、 $[\eta]=1.29\text{dL/g}$ であった。

【0099】

〔比較例8〕－エチレン／プロピレン共重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01/27124に記載の方法で合成）のトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液（A1=1.53M）2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（A1=1.0M）1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは1.97gであり、重合活性は2.35kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=31mol%、 $[\eta]=0.83\text{dL/g}$ であった。

【0100】

〔比較例9〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例8と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは2.52gであり、重合活性は3.03kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=44mol%、 $[\eta]=1.00\text{dL/g}$ であった。

【0101】

〔比較例10〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例8と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは3.29gであり、重合活性は3.95kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=59mol%、 $[\eta]=1.30\text{dl/g}$ であった。

【0102】

〔比較例11〕－エチレン／プロピレン共重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキセンジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01/27124に記載の方法で合成）のトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液（A1=1.53M）2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（A1=1.0M）1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは0.34gであり、重合活性は0.40kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=29mol%、 $[\eta]=0.58\text{dl/g}$ であった。

【0103】

〔比較例12〕－エチレン／プロピレン共重合－

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例11と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1.22gであり、重合活性は1.49kg-Polymer/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=45mol%、 $[\eta]=0.78\text{dl/g}$ であった。

【0104】

〔比較例13〕—エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例11と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは2.19gであり、重合活性は2.63kg-Polymer/mmole-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=63mol%、 $[\eta]=1.18\text{dl/g}$ であった。

【0105】

〔比較例14〕—エチレン／プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で流通させ、50℃で20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔比較例1〕で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で10分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは12.

4 gであり、重合活性は29.7 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=21 mol%、[η]=0.46 dl/gであった。

【0106】

[比較例15] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを50リットル/時間およびプロピレンを100リットル/時間の量で流通させた以外は、比較例14と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは13.5 gであり、重合活性は32.4 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=35 mol%、[η]=0.78 dl/gであった。

【0107】

[比較例16] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを75リットル/時間およびプロピレンを75リットル/時間の量で流通させた以外は、比較例14と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは15.9 gであり、重合活性は38.2 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=48 mol%、[η]=0.72 dl/gであった。重合結果を表1、表2にまとめて示す。

【0108】

【表1】

	遷移金属化合物 種類	MAO Zr濃度 [μmol]	重合 時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [kg/(mmol-Zr·h)]	ポリマー中の エチレン 含量 [mol%]	[η] [dl/g]	Mw [×10 ³] [l]	Mw/Mn	Tm [℃]
実施例	9 A	5	30	9.46	3.78	0	1.05	108	1.8	128.2
	13 A	2.5	20	16.4	19.8	18	1.2	-	-	-
	14 A	2.5	20	19.9	23.6	30	1.23	-	-	-
	15 A	2.5	10	11.9	28.6	46	1.47	-	-	-
	5 A	0.5	3	0.58	23.3	100	10.5	696	3.6	-
	10 B	5	30	1.3	0.52	0	0.89	88	1.7	136.7
実施例	16 B	2.5	20	4.49	5.4	19	0.88	-	-	-
	17 B	2.5	20	6.98	8.39	37	0.94	-	-	-
	18 B	2.5	20	8.89	10.7	46	1.3	-	-	-
	6 B	0.5	3	1.02	41	100	15.1	1,066	4.4	-
	11 C	4.1	5	30	3.58	1.73	0	1.87	218	1.9
	19 C	2.5	2.5	10	7.6	18.3	14	1.59	-	-
実施例	20 C	2.5	10	9.53	22.9	30	1.55	-	-	-
	21 C	2.5	8	7.94	23.8	39	1.65	-	-	-
	7 C	0.5	3	0.5	20	100	13.8	1,068	4.2	-
	12 D	5	30	10.1	3.99	0	1.02	94	1.8	128
	22 D	2.5	10	9.52	22.9	19	0.97	-	-	-
	23 D	2.5	10	12	28.8	32	1.17	-	-	-
実施例	24 D	2.5	5	8.82	42.4	43	1.29	-	-	-
	8 D	0.5	2	0.62	37.3	100	10.4	672	3.3	-

重合条件：トルエン250ml、温度50℃、トリイソブチルアルミニウム1.0mmol、モノマー／イード量は各例参照

遷移金属化合物A：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物B：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物C：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物D：ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

【表2】

種類	遷移金属化合物		MAO Al濃度 [μmol]	重合 時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [kg(mmol-Zr·h) ⁻¹]	ポリマー中 のエチレン 含量 [mol%]	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm [°C]
	Zr濃度 [μmol]	[mmol]									
比較例	5 E	5	30	0.72	0.28	0	1.14	77	2	133.6	
比較例	6 E	2.5	20	1.97	2.35	31	0.83	-	-	-	
比較例	7 E	2.5	20	2.52	3.03	44	1	-	-	-	
比較例	8 E	2.5	20	3.29	3.95	59	1.3	-	-	-	
比較例	9 E	0.5	3	1.97	79.7	100	8.86	635	3.4	-	
比較例	10 E	2.5	20	0.91	0.37	0	0.95	95	1.7	142.4	
比較例	11 F	2.5	20	0.34	0.4	29	0.58	-	-	-	
比較例	12 F	2.5	20	1.22	1.49	45	0.78	-	-	-	
比較例	13 F	2.5	20	2.19	2.63	63	1.18	-	-	-	
比較例	14 G	0.5	3	1.69	67	100	6.44	759	4	-	
遷移金属化合物E	15 G	2.5	5	30	6.35	2.55	0	0.33	26	1.6	126.5
遷移金属化合物F	16 G	2.5	10	12.4	29.7	21	0.46	-	-	-	-
遷移金属化合物G	4 G	0.5	3	1.77	70.4	100	10.6	994	4.5	-	-

重合条件：トルエン250ml、温度50℃、トリイソブチルアルミニウム1.0mmol、モノマーード量は各例参照

遷移金属化合物E : ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムシクロリド
 遷移金属化合物F : ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (3, 6-ジテルテルーフルオレニル)
 遷移金属化合物G : ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-シクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムシクロリド

【0110】

〔実施例25〕－エチレン／プロピレン加圧溶液共重合一

充分に窒素置換した内容量1,000mlのSUS製オートクレープにヘプタン425mlを装入し、充分に攪拌しながらプロピレン27.5mlを装入した。この混合物を60℃まで加温してオートクレープ内圧を5.7kg/cm²Gとし、更にエチレンガスによって加圧してオートクレープ内圧を8.0kg/cm²

m^2G とした。続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量 2 0 ml の触媒挿入用ポットに脱水トルエン 2. 0 ml とトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ($A_1 = 1. 0 \text{ M}$) 0. 5 mmol の混合溶液を加え、窒素でオートクレーブに加圧装入した。次いで、触媒挿入用ポットに脱水トルエン 2 . 0 ml とメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A_1 = 1. 53 \text{ M}$) 0. 2 mmol 、および遷移金属化合物として上記〔実施例 1〕で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0. 2 μmol を加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。オートクレーブ内圧を 8. 0 kg/cm²G に維持しながら 60℃で 15 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80℃で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 10. 6 g であり、重合活性は 212 kg-Polymer/mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 37 mol %、 $[\eta] = 2. 44 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 382,000$ 、 $M_w/M_n = 2. 0$ であった。

【0111】

〔実施例 26〕 —エチレン／プロピレン加圧溶液共重合—

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A_1 = 1. 53 \text{ M}$) 0. 5 mmol 、遷移金属化合物として上記〔実施例 2〕で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0. 5 μmol を加えた以外は、実施例 25 と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 11. 4 g であり、重合活性は 91. 1 kg-Polymer/mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 39 mol %、 $[\eta] = 1. 78 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 228,000$ 、 $M_w/M_n = 1. 9$ であった。

【0112】

〔比較例 17〕 —エチレン／プロピレン加圧溶液共重合—

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A_1 = 1.53M$) 0.5 mmol 、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ($3-\text{tert-} \text{Bu}_2\text{C}_2\text{H}_2$) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124に記載の方法で合成) のトルエン溶液 $0.5\mu\text{mol}$ を加えた以外は、実施例25と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 8.74 g であり、重合活性は $69.9\text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 45 mol\% 、 $[\eta] = 1.24\text{ dl/g}$ 、 $M_w = 149,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ であった。

【0113】

[比較例18] -エチレン/プロピレン加圧溶液共重合-

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A_1 = 1.53M$) 0.5 mmol 、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ($3-\text{tert-} \text{Bu}_2\text{C}_2\text{H}_2$) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124に記載の方法で合成) のトルエン溶液 $0.5\mu\text{mol}$ を加えた以外は、実施例25と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 10.8 g であり、重合活性は $86.6\text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 43 mol\% 、 $[\eta] = 1.06\text{ dl/g}$ 、 $M_w = 124,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ であった。重合結果を表3にまとめて示す。

【0114】

【表3】

種類	遷移金属化合物		MAO Al濃度 [mmol] [μmol]	重合 時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [kg/(mmol-Zr·h)]	ポリマー中の エチレン含量 [mol%]	[η]	Mw	Mw/Mn
	Zn濃度 [mmol]	Al濃度 [μmol]								
実施例	25 A	0.2 0.2	0.2 0.2	15 15	10.6 212	37	2.44 2.44	382 382	2 2	
	26 B	0.5 0.5	0.5 0.5	15 15	11.4 91.1	39	1.78 1.78	228 228	1.9 1.9	
比較例	17 E	0.5 0.5	0.5 0.5	15 15	8.74 69.9	45	1.24 1.24	149 149	1.8 1.8	
	18 F	0.5 0.5	0.5 0.5	15 15	10.8 86.6	43	1.06 1.06	124 124	1.8 1.8	

重合条件：ヘプタン4.25ml、プロピレン27.5ml、温度60℃、圧力8.0kg/cm²G、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol

遷移金属化合物A：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロロド
遷移金属化合物B：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)

遷移金属化合物C：ジルコニウムジクロロド

遷移金属化合物D：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロロド

遷移金属化合物E：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロロド
遷移金属化合物F：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)
ジルコニウムジクロロド

【0115】

〔実施例27〕—プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネットスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン(A1=7.10mmol/g)のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で0.24mmol、遷移金属

化合物として上記〔実施例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液1.08 μmolを加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（A1=1.0M）1.0mmolおよび脱水ヘキサン5.0mlを加え、充分に窒素置換した内容量2,000mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500gを装入し、70℃で40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン16.0gであり、重合活性は22.1kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=3.55\text{ dl/g}$ 、 $M_w=622,000$ 、 $M_w/M_n=3.9$ 、 $T_m=137.4^\circ\text{C}$ であった。

【0116】

〔実施例28〕—プロピレンバルク重合—

液体プロピレン500gを装入した後、水素0.30Nlを加えた以外は、実施例27と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン67.4gであり、重合活性は93.2kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=1.61\text{ dl/g}$ 、 $M_w=198,000$ 、 $M_w/M_n=2.4$ 、 $T_m=142.7^\circ\text{C}$ であった。

【0117】

〔実施例29〕—プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン（A1=7.92mmol/g）のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で0.54mmol、遷移金属化合物として上記〔実施例2〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.92 μmolを加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（A1=1.0M）1.0mmolおよび脱水ヘキサン5.0mlを加え、充分に窒

素置換した内容量2,000mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500gを装入し、70℃で40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン6.30gであり、重合活性は10.3kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 2.58 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 442,000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、 $T_m = 144.8^\circ\text{C}$ であった。

【0118】

〔実施例30〕—プロピレンバルク重合—

液体プロピレン500gを装入した後、水素0.30Nlを加えた以外は、実施例29と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン99.8gであり、重合活性は163kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.02 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 107,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、 $T_m = 155.1^\circ\text{C}$ であった。

【0119】

〔比較例19〕—プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン（A1=7.10mmol/g）のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で0.24mmol、遷移金属化合物としてジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロベンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01/27124に記載の方法で合成）のトルエン溶液1.35μmolを加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（A1=1.0M）1.0mmolおよび脱水ヘキサン5.0mlを加え、充分に窒素置換した内容量2,000mlのSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン500gを装入し、70℃で40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは80℃で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン39.9gであり、重合活性は44.2kg-PP/mmol-Zr·hrであった。ポ

リマー分析の結果、 $[\eta] = 3.19 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 489,000$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ 、 $T_m = 140.9^\circ\text{C}$ であった。

【0120】

〔比較例20〕 —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン500gを装入した後、水素0.30Nlを加えた以外は、比較例19と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン101gであり、重合活性は $112 \text{ kg-PP/mm ol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.85 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 229,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 143.6^\circ\text{C}$ であった。

【0121】

〔比較例21〕 —プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニオキサン ($A_1 = 7.9 \text{ mmol/g}$) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で 0.54 mmol 、遷移金属化合物としてジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124に記載の方法で合成) のトルエン溶液 $1.11 \mu\text{mol}$ を加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($A_1 = 1.0 \text{ M}$) 1.0 mmol および脱水ヘキサン 5.0 ml を加え、充分に窒素置換した内容量 $2,000 \text{ ml}$ のSUS製オートクレープに導入した。その後、液体プロピレン500gを装入し、 70°C で40分間重合を行った後、オートクレープを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは 80°C で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 8.23 g であり、重合活性は $11.2 \text{ kg-PP/mm ol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.35 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 437,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 149.4^\circ\text{C}$ であった。

【0122】

〔比較例22〕 —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン500gを装入した後、水素0.30Nlを加えた以外は、比

較例21と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン108gであり、重合活性は $146\text{ kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=1.60\text{ dl/g}$ 、 $M_w=178,000$ 、 $M_w/M_n=2.2$ 、 $T_m=158.2^\circ\text{C}$ であった。

【0123】

〔比較例23〕—プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターーラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニオキサン ($A_1=7.10\text{ mmol/g}$) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で 0.24 mmol 、遷移金属化合物として上記〔比較例1〕で合成したジフェニルメチレン ($3-\text{tert-}\beta\text{-チルシクロペンタジエニル}$) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $1.11\mu\text{mol}$ を加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ($A_1=1.0\text{ M}$) 1.0 mmol および脱水ヘキサン 5.0 ml を加え、充分に窒素置換した内容量 $2,000\text{ ml}$ のSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン 500 g を装入し、 70°C で40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは 80°C で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 39.5 g であり、重合活性は $53.4\text{ kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=1.02\text{ dl/g}$ 、 $M_w=103,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$ 、 $T_m=130.6^\circ\text{C}$ であった。

【0124】

〔比較例24〕—プロピレンバルク重合—

液体プロピレン 500 g を装入した後、水素 0.30 Nl を加えた以外は、比較例23と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 143 g であり、重合活性は $193\text{ kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta]=0.53\text{ dl/g}$ 、 $M_w=41,000$ 、 $M_w/M_n=1.7$ 、 $T_m=133.8^\circ\text{C}$ であった。重合結果を表4にまとめて示す。

【0125】

【表4】

遷移金属化合物 種類	MAO Zn濃度 [μmol]	水素 Al濃度 [mmol]	重合 時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [kg/(mmol-Zn ²⁺ ·h)]	[η] [dl/g]	Mw [×10 ³]	Mw/Mn	Tm
実施例 27	A 1.08	0.24	-	40	16	22.1	3.55	622	3.9
実施例 28	A 1.08	0.24	0.3	40	67.4	93.2	1.61	198	2.4
実施例 29	B 0.92	0.54	-	40	6.3	10.3	2.58	442	2.5
比較例 30	B 0.92	0.54	0.3	40	99.8	163	1.02	107	2.2
比較例 19	E 1.35	0.24	-	40	39.9	44.2	3.19	489	2.6
比較例 20	E 1.35	0.24	0.3	40	101	112	1.85	229	2.4
比較例 21	F 1.11	0.54	-	40	8.23	11.2	3.35	437	2.4
比較例 22	F 1.11	0.54	0.3	40	108	146	1.6	178	2.2
比較例 23	G 1.11	0.24	-	40	39.5	53.4	1.02	103	1.9
比較例 24	G 1.11	0.24	0.3	40	143	193	0.53	41	1.7
									133.8

重合液体プロピレン500g、温度70℃、トリイソブチルアルミニウム1.0mmol

遷移金属化合物A：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
遷移金属化合物B：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)遷移金属化合物E：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
遷移金属化合物F：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)
遷移金属化合物G：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチルシクロヘンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

【0126】

〔実施例31〕 -エチレン/プロピレンバルク共重合一

充分に窒素置換した200mlの4口フラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン (A1 = 7.10 mmol/g) のトルエン懸濁液をアルミニウム換算で9.94 mmol、遷移金属化合物

として上記〔実施例1〕で合成したジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液22.3 μmolを加え、30分間攪拌した。その後、デカントーションにより溶媒をノルマルヘプタンで99%置換し、最終的に40mlの懸濁液とした。

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、上記懸濁液5.0ml、トリエチルアルミニウムのノルマルヘプタン溶液（ $A_1 = 1.25M$ ）0.84mmolを加え、15分間攪拌した。次いで、充分に窒素置換した内容量5,000mlのSUS製オートクレーブに、この懸濁液を遷移金属化合物換算で1.92 μmol（メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で0.85mmol）、アンチファウリング剤としてEPAN720のヘプタン溶液6.35ml（ $EPAN720 = 1.91\text{mg}/\text{ml}$ ）を導入した。その後、液体プロピレン1,500gおよびエチレン5.0Nlを装入し、60℃で60分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは80℃で6時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは133gであり、重合活性は69.5 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=2.6mol%、 $[\eta] = 2.72 \text{dl/g}$ 、 $T_m = 129.7^\circ\text{C}$ であった。

【0127】

〔実施例32〕－エチレン／プロピレンバルク共重合－

エチレン10Nlを加えた以外は、実施例31と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは288gであり、重合活性は150 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=4.4mol%、 $[\eta] = 2.63 \text{dl/g}$ 、 $T_m = 120.7^\circ\text{C}$ であった。

【0128】

〔比較例25〕－エチレン／プロピレンバルク共重合－

充分に窒素置換した200mlの4口フラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミノキサン（ $A_1 = 7.10\text{mmol/g}$ ）のトルエン懸濁液をアルミニウム換算で9.94mmol、遷移金属化合物

としてジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（WO01/27124に記載の方法で合成）のトルエン溶液27.9 μmolを加え、30分間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶媒をノルマルヘプタンで99%置換し、最終的に40mlの懸濁液とした。

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、上記懸濁液5.0ml、トリエチルアルミニウムのノルマルヘプタン溶液（A1=1.25M）1.04mmolを加え、15分間攪拌した。次いで、充分に窒素置換した内容量5,000mlのSUS製オートクレーブに、この懸濁液を遷移金属化合物換算で1.79 μmol（メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で0.64mmol）、アンチファウリング剤としてEPAN720のヘプタン溶液4.76ml（EPAN720=1.91mg/ml）を導入した。その後、液体プロピレン1,500gおよびエチレン10Nlを装入し、60℃で60分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは80℃で6時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは568gであり、重合活性は317kg-Polymer/mm²-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=3.3mol%、[η]=1.88dl/gであった。

【0129】

〔比較例26〕—エチレン／プロピレンバルク共重合一

懸濁液を遷移金属化合物換算で1.29 μmol（メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で0.46mmol）、アンチファウリング剤としてEPAN720のヘプタン溶液3.44ml（EPAN720=1.91mg/ml）を導入した以外は、比較例25と同様にして重合を行った。得られたポリマーは472gであり、重合活性は365kg-PP/mm²-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=4.3mol%、[η]=1.76dl/g、Tm=127.7℃であった。重合結果を表5にまとめて示す。

【0130】

【表5】

	遷移金属化合物 Zn濃度 種類	MAO Al濃度 [μ mol]	エチレン [mmol]	重合時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [kg/mmol-Zr·h]	ポリマー中のエチレン 含量 [mol%]	[η]	Tm [°C]
実施例	31 A	1.91	0.85	5	60	133	69.5	2.6	2.72 129.7
	32 A	1.91	0.85	10	60	288	150	4.4	2.63 120.7
比較例	25 E	1.79	0.64	10	60	568	317	3.3	1.88 -
	26 E	1.29	0.46	10	60	472	365	4.3	1.76 127.7

重合条件 液体プロピレン1, 500 g, 温度60°C
 遷移金属化合物A : ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 遷移金属化合物E : ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

【0131】

【発明の効果】

本発明の隣り合わない2つの位置に置換基を導入したシクロ pentadiene 基とフルオレニル基をアリール基置換炭素原子により架橋した配位子を有する遷移金属化合物はオレフィン重合用触媒成分として新規かつ有用である。当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより、高分子量のオレフィン系共重合体を製造する方法を与える。

【書類名】要約書

【要約】

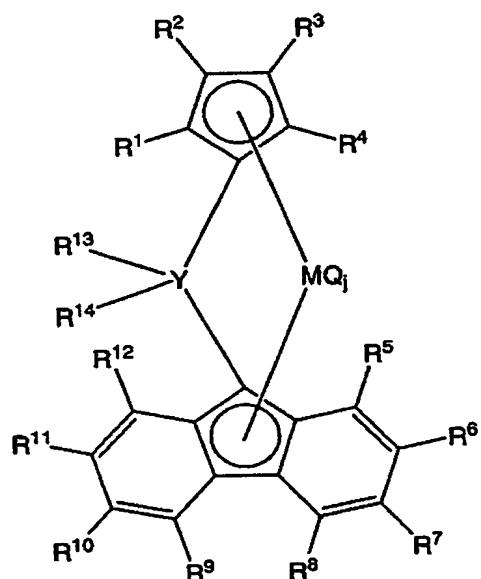
【課題】

オレフィン重合用触媒成分として有用かつ新規な遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン系重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】

下記一般式 [I] で表されることを特徴とする遷移金属化合物。

【化1】



(式中、R¹、R³は水素であり、R²、R⁴は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R⁵からR¹²までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R¹⁴はアリール基であり、R¹³とR¹⁴はそれぞれ同一でも異なるっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲンなどであり、jは1～4の整数である。)

【選択図】なし

特願 2003-090161

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社

2. 変更年月日 2003年11月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名 三井化学株式会社